

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-68896

(P2002-68896A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl.  
C 30 B 29/38  
15/00

識別記号

F I  
C 30 B 29/38  
15/00

テマコード(参考)  
D 4 G 0 7 7  
P

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-261669(P2000-261669)

(22)出願日 平成12年8月30日(2000.8.30)

(71)出願人 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(71)出願人 592006224  
佐々木 孝友  
大阪府吹田市山田西2丁目8番 A9-  
310号

(71)出願人 598058298  
森 勇介  
大阪府交野市私市8-16-9

(74)代理人 100061745  
弁理士 安田 敏雄

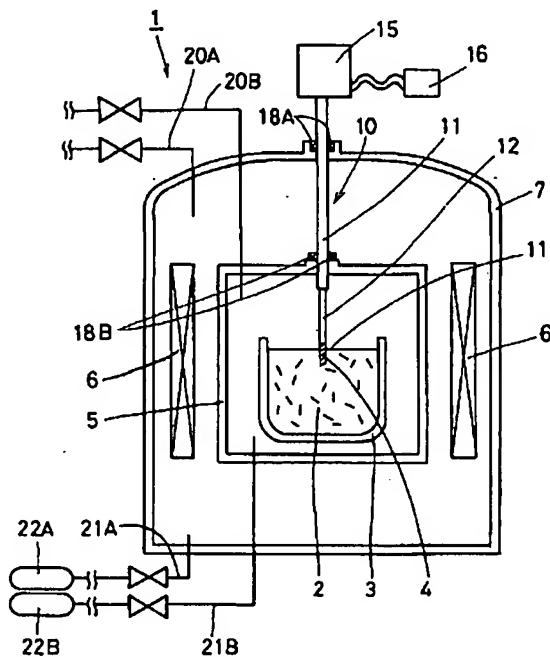
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物単結晶製造方法及び製造装置

(57)【要約】

【課題】 核発生の制御を可能とし、比較的低温、低圧下において、高品質で大きなバルク状窒化物単結晶を得るための製造方法と製造装置を提供する。

【解決手段】 窒化物単結晶成長原料中に種結晶を位置させ、前記種結晶を局所的に加熱して結晶成長を行う。特に、窒化物単結晶成長原料を結晶が殆ど成長しない低温度下に維持しておき、種結晶を局所的に加熱して前記種結晶近傍の前記成長原料を結晶成長可能な高温度下に維持して結晶成長を行うことがより好ましい。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物単結晶成長原料中に種結晶を保持し、前記種結晶を局所的に加熱して結晶成長を行うことを特徴とする窒化物単結晶製造方法。

【請求項2】 窒化物単結晶成長原料を結晶が殆ど成長しない低温度下に維持しておき、前記種結晶を局所的に加熱して前記種結晶近傍の前記成長原料を結晶成長可能な高温度下に維持して結晶成長を行うことを特徴とする請求項1に記載の窒化物単結晶製造方法。

【請求項3】 前記種結晶近傍の温度を測定し、前記種結晶への局所的な加熱温度を制御して結晶成長を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物単結晶製造方法。

【請求項4】 窒化物単結晶成長原料を収納する原料収納容器と、前記原料収納容器を収容可能な圧力容器と、前記窒化物単結晶成長原料を加熱する加熱装置とを備え、前記圧力容器には前記種結晶を前記成長原料内で保持する保持部が設けられ、前記保持部には前記種結晶を加熱する加熱手段が設けられていることを特徴とする窒化物単結晶製造装置。

【請求項5】 前記保持部は、前記圧力容器内における前記種結晶の位置を変えることができるよう移動自在に構成されていることを特徴とする請求項4に記載の窒化物単結晶製造装置。

【請求項6】 前記加熱手段は前記種結晶を保持可能なヒータからなり、このヒータは前記圧力容器外に設けられた移動装置から延設された保持軸の先端に設けられ、前記移動装置により前記保持軸を駆動して前記圧力容器内における前記種結晶の位置を変えることができるよう移動自在に構成されていることを特徴とする請求項4に記載の窒化物単結晶製造装置。

【請求項7】 前記種結晶近傍の前記成長原料の温度を測定する測定部と測定された温度に応じて前記加熱手段の温度を制御する制御装置が更に設けられていることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の窒化物単結晶製造装置。

【請求項8】 前記原料収納容器は、この収納容器を昇降自在に移動させる昇降軸を有する支持台により支持されていることを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載の窒化物単結晶製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は窒化物単結晶製造方法及び製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高輝度青色紫外発光デバイスとして近年、例えば窒化ガリウム系発光ダイオード、レーザダイオードが注目されている。これらデバイスの作製には従来、サファイア基板上へのエピタキシャル成長により窒化ガリウム結晶薄膜を形成して行われている。このよう

2

な薄膜としての窒化ガリウムには、基板と薄膜との格子定数差(13.8%)、熱膨張係数差(25.5%)、及び壁開面の違いがネックとなり、基板との整合性が悪いことから、十分な結晶性を得ることが難しいという問題がある。

【0003】このような問題点を考慮して、窒化ガリウム単結晶基板上にホモエピタキシャル成長によるデバイスを作製する方法が検討されており、その基板となるバルク状窒化ガリウム単結晶の実現が重要な課題となっている。しかしながら、窒化ガリウム(GaN)、窒化アルミニウム(AlN)等のバルク状の窒化物単結晶は、融点における窒素の平衡蒸気圧が1万気圧以上であるため、GaNの融液成長では1200℃、8000気圧、AlNではそれ以上の高温、高圧を必要とし、このようなバルク状単結晶の育成は極めて困難であった。

【0004】一方、ごく最近になって、NaやK等をフランクスにすると、800℃、100気圧という比較的低温、低圧下で高品質のバルク状GaN単結晶を合成できることが見いだされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このバルク状GaN単結晶の合成方法は注目されるものであるが、まだ多くの問題点が残されていることが明らかとなってきた。というのもGaN単結晶成長は、Na等のアルカリ金属の作用によって窒素がガリウム融液に溶け込み、そして反応することにより結晶化が起こるため、温度や圧力がある一定値を超なければ現実的な結晶成長は見られない。よって、温度降下だけでは過飽和状態へもっていって結晶成長を行う通常の結晶成長とは異なると考えられる。

【0006】つまり本方式でのGaN単結晶育成では、自然核発生条件を制御することが難しく、様々な場所で核発生するために、多量に核が発生してしまう。従つて、合成されたGaN単結晶は、非常に小さい結晶としてしか得られない。本発明はかかる問題点を解決すべく、上記の結晶成長のメカニズムをふまえてなされたものであってその目的とするところは、核発生の制御を可能とし、比較的低温、低圧下において、高品質で大きなバルク状窒化物単結晶、例えばGaN単結晶等の製造方法及び製造装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題点に鑑みて、本発明においては以下の手段を採用した。すなわち、本発明にかかる窒化物単結晶製造方法は、窒化物単結晶成長原料中に種結晶を保持し、前記種結晶を局所的に加熱して結晶成長を行うことを特徴とする。この手段によれば、結晶成長原料中において種結晶が局所的に加熱されて、その近傍にある結晶原料のみから結晶成長が行われるので、前記原料中における結晶成長の位置や、結晶成長速度を容易に制御できる。

## 【0008】また前記窒化物単結晶成長原料を結晶が殆

ど成長しない低温度下に維持しておき、前記種結晶を局所的に加熱して前記種結晶近傍の前記成長原料を結晶成長可能な高温度下に維持して結晶成長を行うことが好ましい。この手段によれば、結晶成長原料と種結晶との間で急激な温度差が生じることなく、結晶成長がスムーズに行われる好ましい。なお、本発明でいう「結晶が殆ど成長しない低温度下」というのは、結晶成長原料において現実的な結晶成長が見られない低温度下、すなわち結晶原料が未反応のように観察される低温度下であることを意味する。

【0009】本方式による結晶成長は化学反応的要素を有しており、結晶成長がある温度から突然開始されるのか、あるいは非常に遅い速度で徐々に進行しているため開始時に気づかないのか、現時点においては不明であるので、上述のように表現することとした。また前記種結晶近傍の温度を測定し、前記種結晶への局所的な加熱温度を制御して結晶成長を行うことが好ましい。この手段によれば、種結晶のみの局所的な温度制御が可能なので、種結晶付近を常に結晶成長可能な温度下に維持することができる。

【0010】また本発明にかかる塗化物単結晶成長装置は、塗化物単結晶成長原料を収納する原料収納容器と、前記原料収納容器を収容可能な圧力容器と、前記塗化物単結晶成長原料を加熱する加熱装置とを備え、前記圧力容器には前記種結晶を前記成長原料内で保持する保持部が設けられ、前記保持部には前記種結晶を加熱する加熱手段が設けられていることを特徴とする。この手段によれば、結晶成長原料は加熱装置により、種結晶は加熱手段によりそれぞれ加熱されるので、種結晶は結晶成長可能な高温度下に、成長原料は種結晶よりも低い、結晶が殆ど成長しない低温度下に維持することができ、上述の結晶成長方法を容易に実現できる。また、結晶成長原料もある程度の温度に加熱するので、成長原料全体と成長原料のうち種結晶近傍部分との間に急な温度変化が生じることなく、スムーズな結晶成長が行われる。

【0011】また前記保持部は、前記圧力容器内における前記種結晶の位置を変えることができるよう移動自在に構成されていることが好ましい。この手段によれば、結晶成長原料の量に応じて前記原料中の種結晶の位置を変えることができ、また前記加熱装置による加熱で前記原料に温度分布が与えられたときにも、その温度分布に応じた好適な種結晶位置を制御できる。また、前記加熱手段は前記種結晶を保持可能なヒータからなり、このヒータは前記圧力容器外に設けられた移動装置から延設された保持軸の先端に設けられ、前記移動装置により前記保持軸を駆動して前記圧力容器内における前記種結晶の位置を変えることができるよう移動自在に構成されていることが好ましい。

【0012】この手段によれば、種結晶は圧力容器外に設けられた移動装置から延設された保持軸の先端に設け

られたヒータにより保持され、この保持軸は圧力容器内における種結晶の位置を変えることができるよう移動自在に構成されているので、保持軸を移動させるだけで、種結晶の位置制御を容易に行うことができる。また、前記種結晶近傍の前記成長原料の温度を測定する測定部と測定された温度に応じて前記加熱手段の温度を制御する制御装置が更に設けられていることが好ましい。

【0013】この手段によれば、測定部により、種結晶が保持される保持部の温度が測定され、この測定温度に応じて制御装置により加熱手段の温度が制御されるので、種結晶は常に結晶成長に良好な温度下に維持され、結晶成長が促進される。また前記原料収納容器は、この収納容器を昇降自在に移動させる昇降軸を有する支持台により支持されていることが好ましい。この手段によれば、原料収納容器は昇降軸により加熱装置に対して上下方向に移動されて、結晶成長原料に温度分布を与えることができるので、原料収納容器内における結晶成長原料を、特に種結晶周囲の結晶成長原料を、結晶成長に好適な温度に容易に制御できる。

## 20 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の塗化物単結晶製造方法及び製造装置について、詳細に説明する。本発明において得ようとする塗化物単結晶は、先述したとおり、通常の単結晶成長とは異なる過程で成長する。つまり、条件がしきい値を超えると結晶成長が開始される化学反応的な要素を有する。かかる成長形態の相違点に着目し、本発明においては、塗化物単結晶成長原料（以下、単に結晶成長原料という）中で種結晶を保持し、この種結晶を局所的に加熱して結晶成長を行うこととした。局所的な加熱により、結晶成長原料中の一定位置においてのみ結晶成長を行わせることができ、前記原料中のその他の位置における自然核発生を防止することができる。

【0015】より詳細には、結晶成長原料の全体は結晶が殆ど成長しない低温度下に維持しておき、種結晶を局所的に加熱して、結晶成長原料のうち種結晶近傍を局所的に結晶成長可能な高温度下に維持して、結晶成長を行わせることにした。以下、図面に基づいて本発明について説明する。図1は本発明の塗化物単結晶製造装置の第1実施形態を示した模式図である。塗化物単結晶製造装置（以下、単に製造装置という）1は、結晶成長原料2を収納する原料収納容器としてのルツボ3と、このルツボ3を収容可能な圧力容器7と、ルツボ3に収納された結晶成長原料2を加熱する加熱装置6とを備えている。

【0016】ルツボ3は、密閉容器である内側容器5内に収納され、この内側容器5の周囲に加熱装置6が配設されている。これらルツボ3、内側容器5、加熱装置6のすべてが圧力容器7内に収容されている。内側容器5は炭素、セラミックス、高融点金属及びその合金等により形成され、圧力容器7は高強度鋼等により形成される。内側容器5は必ずしも設ける必要はないが、結晶成

長原料からの蒸発成分が加熱装置6に付着し、加熱装置6の運転が満足にできないことがあるので、設ける方が好ましい。

【0017】圧力容器7には、種結晶4を成長原料2内で保持する保持部10が設けられており、保持部10には種結晶4を加熱する加熱手段が設けられている。保持部10は、圧力容器7内における種結晶4の位置を変えることができるよう、移動自在に構成されている。より具体的には、保持部10は、圧力容器7外に設けられた移動装置15から延設された保持軸11と、保持軸11の先端に設けられた加熱手段としてのヒータ12とを有し、移動装置15により保持軸11を駆動して、圧力容器7内における種結晶4の位置を変えることができるよう移動自在に構成されている。種結晶4は、ヒータ12により保持され、結晶成長可能な一定温度にまで加熱される。

【0018】このような保持軸11により、種結晶4のルツボ3内の位置調節を容易に行うことができ、成長した結晶をルツボ4から取り出す作業も容易に行うことができる。また、圧力容器7及び内側容器5の保持軸11が貫通する場所には、それぞれシール材18A、18Bが設けられ、圧力容器7及び内側容器5内を気密に維持できるようになっている。圧力容器7の外部には、種結晶4近傍の結晶成長原料2の温度を測定する測定部(図示略)と、測定された温度に応じてヒータ12の温度を制御する制御装置16が設けられている。これにより、常に種結晶4とその近傍の結晶成長原料2を結晶成長可能な温度下に維持できる。

【0019】次に、かかる製造装置を用いて結晶成長を行う手順を具体的に説明する。まずルツボ3に、結晶成長原料2としてGaとNaを収納する。Gaは結晶の直接の原料であり、Naはフラックスとして使用する。次にこのルツボ3を密閉容器である内側容器5内にセットし、内側容器5を圧力容器7内に収容する。移動装置15から延設された保持軸11は圧力容器7と内側容器5に貫通され、その先端にはヒータ12により種結晶4が保持される。かかる構成により、種結晶4は成長原料2内で保持される。

【0020】電線によりヒータ12と制御装置16と接続し、シール材18A、18Bにより、圧力容器7内と内側容器5内を密閉状態に維持する。圧力容器7と内側容器5内はそれぞれ配管20A、20Bにより排気され、その後配管21A、21Bを通じて、窒素ガスピボンベ22A、22Bより窒素ガスが給気される。このとき、圧力容器内と内側容器内の圧力は、5.0～10.0気圧である。結晶成長原料2は加熱装置6により加熱され、結晶が殆ど成長しない低温度下である600℃に維持される。かかる低温度領域は、おおよそ150℃程度～600℃程度の範囲内であると考えられる。

【0021】また種結晶4はヒータ12によりおおよそ

800℃に加熱され、種結晶4近傍の結晶成長原料2も種結晶4とほぼ同程度の温度になる。これにより、結晶成長原料は600℃の低温に、種結晶は800℃の高温に加熱され、結晶成長原料全体の温度と、結晶成長が行われる種結晶4付近の温度との間に急な温度差は生じなくなる。つまり、結晶成長原料は種結晶付近に向かって徐々に高温に昇温される構成となり、結晶成長がスムーズに行われる。このとき、加熱装置6を上下にいくつかの発熱ゾーンにわけ、各発熱ゾーンの温度を制御して結晶成長原料2にある一定の温度分布を与えてよい。この構成によれば、ルツボ4を移動させずに、ルツボ4内の結晶成長原料2に温度分布を与えることができる。その結果、ルツボ4内において結晶成長原料2を、特に種結晶4の周囲の結晶成長原料2を、結晶成長に好適な温度に制御できる。

【0022】このとき、結晶成長原料2とルツボ4の境界付近で温度を測定し、自然核発生が起こってしまうような高温にならないように加熱装置6の温度制御を行って、緩やかな温度勾配を実現させることができ。保持軸11を移動させれば、結晶成長原料2中における種結晶4の位置を、前記原料の量に応じて変えることができる。また保持軸10の移動により、加熱装置6の加熱による温度分布に応じた適切な種結晶位置を調節することもできる。結晶成長は、種結晶4近傍の温度を測定部により測定し、測定された温度に応じて制御装置によりヒータの温度を制御して、種結晶への局所的な加熱温度を制御しながら行う。

【0023】次に、図2に基づき本発明の窒化物単結晶製造装置の第2実施形態を説明する。本実施形態にかかる製造装置は、通常の真空式垂直ブリッジマン炉を利用したもので、原料収納容器であるルツボが昇降可能な構成となっている。内側容器5の下部開口部5Aはフランジ状となっており、この開口部5Aに着脱自在なプラグ36とシール材37により、内側容器5内は気密に保たれる。このプラグ36とシール材37を取り外して、ルツボ3の出し入れを行う。内側容器5は炭素材料、セラミックス、高融点金属及びその合金の群から選ばれる材料から構成される。

【0024】また、圧力容器7は高強度鋼等から構成され、シール材37は耐熱性高分子又は金属製ガスケット等で構成される。内側容器5、内側容器5の外周に配設された加熱装置6の全体は、第1実施形態と同様に圧力容器7に収容されている。圧力容器7は上部が閉塞された円筒体であり、下部開口部7Aはこの開口部7Aに着脱自在なプラグ38とシール材39により閉塞され、圧力容器内7は気密に保たれる。このプラグ38とシール材39を取り外して、ルツボ3と内側容器5の出し入れを行う。

【0025】また内側容器5内にはルツボ3を支持する支持台34が備えられ、支持台34はルツボ3を昇降さ

せる昇降軸35を備えている。ルツボ3はこの昇降軸35を介して昇降装置(図示略)により昇降自在で、ルツボ3内の結晶成長原料2に適当な温度分布を与えることができる。また昇降軸35は回転機能も有しており、ルツボ3を回転させて結晶成長原料2の水平方向における温度分布を均一化し、成長中の結晶の成長界面形状の制御を行うことができる。

【0026】給排気のための配管や、保持軸等のその他の構造は第1実施形態と同様である。更に、第1実施形態と同様の構成で保持部10が形成され、圧力容器7内における種結晶4の位置を変えることができるよう移動自在の構成も同様である。これにより、第1実施形態と同様、結晶成長原料2中における種結晶4の位置を、前記原料の量に応じて変えること等ができる。更に、測定部(図示略)と制御装置16により、ヒータの温度を制御する点も同様である。

【0027】次に、本発明の実施例として、この製造装置31を用いて単結晶を製造する工程を説明する。結晶成長原料2として、Ga 20gとNa 4gをルツボ3に入れ、内側容器5内にセットした。保持軸11の先端部分にはヒータ12が設けられ、種結晶4はこのヒータ12に保持されている。保持軸11を降下させ、種結晶4を結晶成長原料2中に入れておく。圧力容器7及び内側容器5内を、配管20A及び配管20Bにより排気して真空化し、次いで圧力容器7内には配管21Aにより、内側容器5内には配管21Bにより、窒素源としてN<sub>2</sub>ガスを導入した。炉体を50°C/hで600°Cまで昇温し、60分保持した。また炉内は50気圧に維持した。

【0028】ヒータ12により種結晶を800°Cにまで昇温させ、800°Cに維持したまま種結晶近傍の結晶成長原料から結晶成長を行った。このとき、昇降軸35によりルツボ3を下降させてルツボに温度分布を与え、結晶成長がより促進されるようにルツボ3の位置を調節してもよい。また、昇降軸35によりルツボ3を回転させて、結晶成長原料2の水平方向における温度の均一化を促進させてもよい。結晶成長は、種結晶4近傍の温度を測定部により測定し、測定された温度に応じて制御装置16によりヒータ12の温度を制御して、種結晶4への局所的な加熱温度を制御しながら行った。

【0029】ルツボ3内の融液がすべて結晶化した後、50°C/hで室温まで降温した。得られた結晶は、ホモエピタキシャル成長によるデバイス作製の基板として十分な大きさを持つバルク状単結晶であった。また種結晶以外の位置における核発生も見られなかった。得られたGaN単結晶のX線回折測定結果から、GaN(0002)面に対応する回折ピークが観察され、このピークのロッキングカーブを測定したところ70秒という値が得られた。更にカソードリミネッセンス測定を行ったところ、3.4eVにピークを持つバンド端発光が観測さ

れた。また、欠陥や不純物に起因するエネルギー準位からの発光は観測されず、欠陥や不純物の少ない単結晶であると考えられる。これらの結果より、高品質なバルク状結晶であることが判明した。

【0030】次に、本発明の比較例について説明する。結晶成長原料としてのGaを20gと、フラックスとしてのNa 4gをルツボに収納した。ルツボを図2に示すような装置内にセットし、真空排気した後、窒素ガスを導入し、50°C/hの速度で800°Cまで昇温した。  
10 また炉内は50気圧に維持した。一方、種結晶4は保持軸11先端のヒータ12に保持され、ヒータ12により800°Cまで昇温させ、結晶成長を行った。その結果、数ミクロン程度の大きさの結晶がルツボ内に多数数えられ、種結晶部に成長した結晶も多結晶となっており、その表面からも2次核形成が起こっていた。

【0031】上記結果より、結晶成長原料全体が結晶成長可能な高温度下にあれば、結晶成長原料のあらゆる箇所において結晶成長が行われ、多数の小さな核が自然発生してしまうことがわかる。その結果、種結晶の成長に用いられる原料の量は減少し十分な大きさのバルク状結晶を得にくい。また、本方式による結晶成長は高温下であればその成長速度も速くなるが、結晶成長原料の全体が高温下にあると、原料中にある種結晶の成長速度を制御することが非常に困難である。

【0032】結晶としてのミクロな品質は、上記実施例と比較例とは大きな差はないと考えられるが、実施例でえられた結晶は、十分な大きさを有し、形状が整った美しいものであった。これらの結果より、結晶成長原料を種結晶よりも低温の、結晶成長が殆どみられない低温度下に維持し、種結晶のみを結晶成長可能な高温度下に維持して、種結晶の成長速度の制御を容易にし、また高品質なバルク状単結晶を得られることがわかる。

【0033】更に、結晶成長原料が比較的低温に維持されるので、結晶成長の観察窓等の設置が行いやしく、設備管理上も好ましい。なおフラックスとしては、その他カリウム等も用いることができる。また、窒素源としては、上述した窒素ガスの他にも、窒化物ガス、窒化物含有ガス等も使用することができる。更に、上述した単結晶製造方法及び製造装置は、AlN等の他の窒化物単結晶の製造にも好適である。結晶成長を行う際の圧力は50気圧以上であることが好ましく、一定値に保持しながら成長を行う。また、結晶成長可能な温度は700°C以上であることが好ましい。

【0034】なお上述の説明では、保持軸は圧力容器の上部から貫通して設けられているが、圧力容器の下部等から貫通して設けられていてもよい。また保持部は上述の構成に限定されることなく、種結晶を結晶成長原料内で保持でき、加熱できる構成であれば採用できる。

【0035】  
50 【本発明の効果】本発明によれば、結晶成長原料中で保

持した種結晶を局所的に加熱して、種結晶近傍にある結晶原料のみから結晶成長を行うので、結晶成長原料中ににおける結晶成長の位置や結晶成長速度を容易に制御でき、高品質で大きなバルク状塗化物単結晶を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる塗化物単結晶製造装置の第1実施形態を示した概略図である。

【図2】本発明にかかる塗化物単結晶製造装置の第2実施形態を示した側断面図である。

## 【符号の説明】

- 1 塗化物単結晶製造装置
- 2 塗化物単結晶成長原料

3 ルツボ	10 保持部
4 種結晶	11 保持軸
5 内側容器	12 ヒータ
6 加熱装置	15 昇降装置
7 圧力容器	16 制御装置
	34 支持台
	35 昇降軸

【図1】

